

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>A61K 6/093</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/19966</b> (43) Date de publication internationale: 13 avril 2000 (13.04.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02344 (22) Date de dépôt international: 1er octobre 1999 (01.10.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/12374 2 octobre 1998 (02.10.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): FRANCES, Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330 Meyzieu (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).			(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée Avec rapport de recherche internationale.
(54) Title: DENTAL COMPOSITION BASED ON SILICONE CROSSLINKABLE BY CATIONIC PROCESS (54) Titre: COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE RETICULABLE PAR VOIE CATIONIQUE (57) Abstract <p>The invention concerns dental compositions. Said dental composition comprises (1) a silicone crosslinkable and/or polymerisable by cationic process; (2) an efficient amount of at least an initiator such as an organometallic complex borate; and (3) a dental filler present in the composition in a proportion of at least 10 wt. % relative to the composition total weight. Said dental compositions are useful for making dental prostheses or for dental restoration.</p> (57) Abrégé <p>Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. La composition dentaire comprend (1) une silicone réticulable et/ou polymérisable par voie cationique, (2) une quantité efficace d'au moins un amorceur de type borate d'un complexe organométallique, et (3) une charge dentaire présente dans la composition dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition. Ces compositions dentaires sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.</p>			

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE RETICULABLE PAR VOIE CATIONIQUE

5 Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. Plus précisément, les compositions dentaires mises au point dans le cadre de la présente invention sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.

10 A ce jour, pour réaliser des compositions dentaires pour la préparation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire, on peut utiliser des résines à base d'acrylates photopolymérisables. Ces produits *prêt-à-formuler* présentent toutefois à l'utilisation des problèmes d'irritation et des problèmes potentiels de toxicité.

15 En outre, ces produits présentent l'inconvénient majeur d'engendrer un retrait volumique important lors de leur polymérisation: ce qui rend leur utilisation complexe et difficile pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire. On observe notamment des problèmes d'accrochage dus au retrait volumique ou au manque d'adhérence des polymères utilisés.

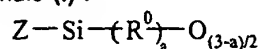
20 La présente invention a pour objet de fournir de nouvelles compositions dentaires ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur. Ces nouvelles compositions dentaires, polymérisables et/ou réticulables en environnement oral, ont des qualités nettement améliorées, notamment en ce qui concerne la réduction très nette du phénomène de retrait des compositions dentaires utilisées pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire.

25

La composition dentaire polymérisable et/ou réticulable selon l'invention comprend :

30 (1) au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- au moins un motif de formule (I) :



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

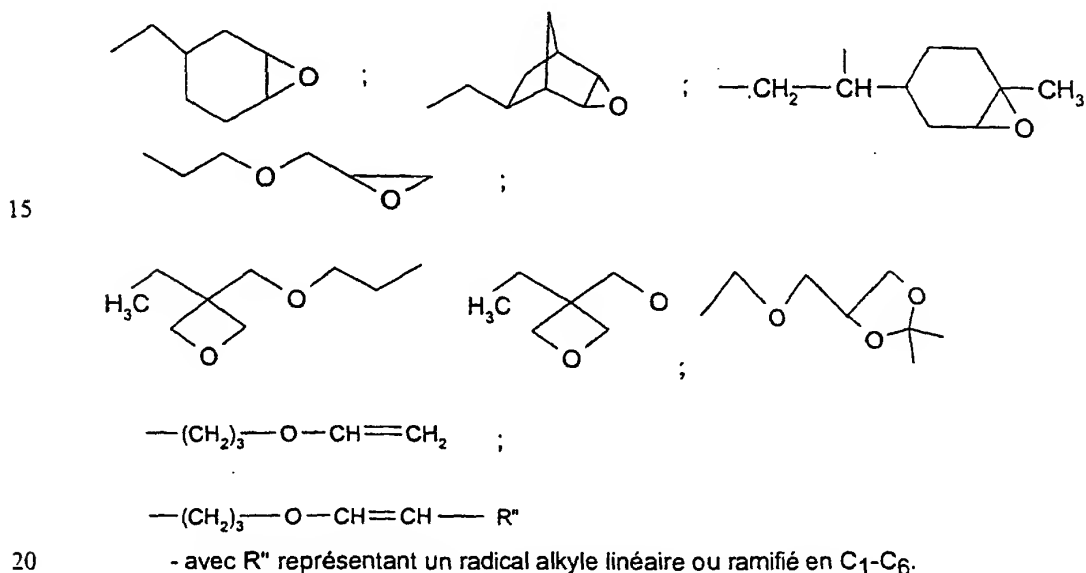
- $R^0$ , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en  $C_1-C_6$ .
  - Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcényl ether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate, et de préférence Z étant un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy et/ou dioxolane,
    - et au moins deux atomes de silicium ;
- (2) une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate de complexe organométallique, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm ;
- (3) et au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- Selon une première variante de la présente invention, la composition dentaire est polymérisable et/ou réticulable sous activation par voie thermique ou par voie photochimique.
- En général, l'activation photochimique est réalisée sous rayonnement U.V. Plus particulièrement, on utilise un rayonnement U.V. de longueur d'onde de l'ordre de 200 à 500 nm pour la réalisation de prothèses dentaires et un rayonnement U.V. visible de longueur d'onde supérieur à 400 nm pour la réalisation de matériaux de restauration. Une longueur d'onde supérieure à 400 nm permet la réticulation et/ou polymérisation en environnement oral.
- Le polymère ou oligomère silicone (1) présente l'avantage par rapport à des résines organiques d'être transparent à la lumière U.V.-visible et donc son utilisation permet d'obtenir des matériaux très épais et dont la photoréticulation s'effectue en peu de temps.
- Les fonctions réactives Z du polymère ou oligomère silicone (1) peuvent être très variées. Toutefois, des compositions dentaires particulièrement intéressantes sont obtenues lorsque l'oligomère ou polymère silicone (1) comprend au moins un motif (FS) dans lequel Z représente un substituant organique Z1 comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy.

Selon deux alternatives avantageuses de la présente invention, l'oligomère ou polymère silicone (1) avec au moins une fonction réactive Z1 époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy peut :

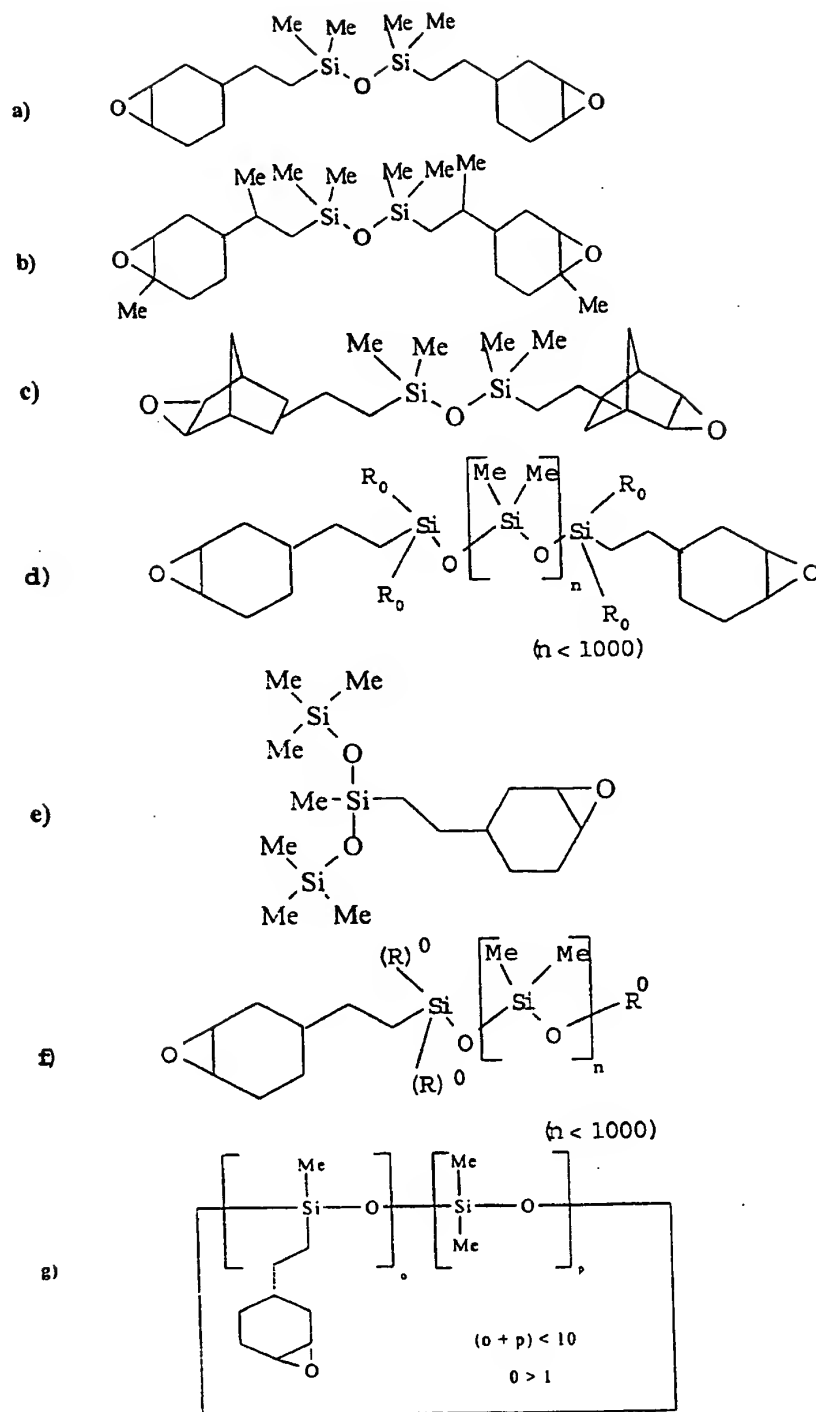
- (i) soit comporter uniquement ce(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) Z1,  
 5 (ii) ou soit comporter d'autres fonctions réactives Z telles que les fonctions réactives Z2 alcénylether, oxétane et/ou carbonate.

Dans le cas de la première alternative (i), la composition dentaire peut également comprendre d'autres oligomères et/ou polymères silicones comportant d'autres fonctions réactives Z2 telles que les fonctions alcénylether, oxétane et/ou carbonate et  
 10 éventuellement des fonctions réactives Z1.

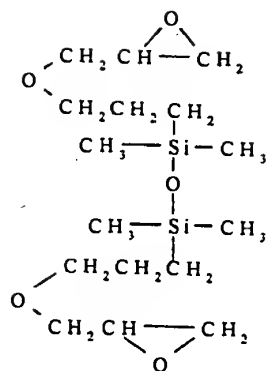
A titre d'exemples de fonctions réactives Z, celles-ci peuvent être notamment choisies parmi les radicaux suivants :



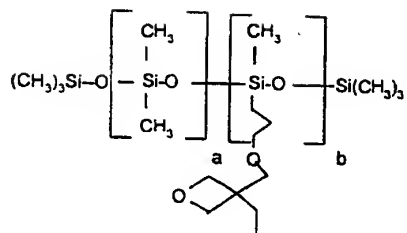
Selon une variante avantageuse de la présente invention, le polymère ou oligomère silicone est constitué par au moins une silicone de formule moyenne suivante :



h)

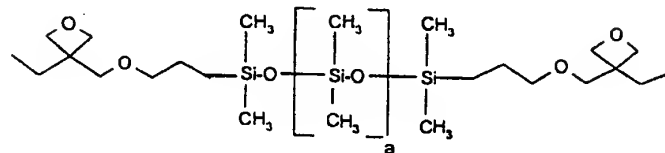


i)



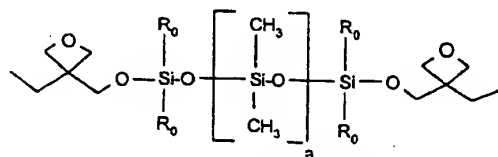
$$a+b < 1000.$$

j)

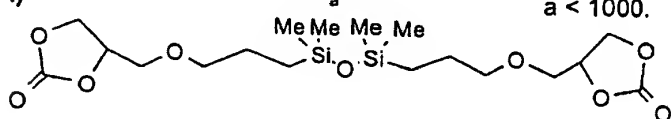


$$a < 1000.$$

k)

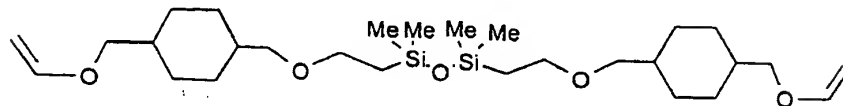


l)



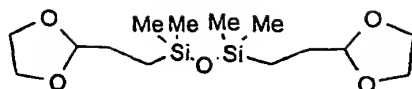
$$a < 1000.$$

m)



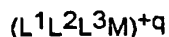
n)





Les photoamorceurs cationiques peuvent être choisis parmi les borates d'un  
 5 complexe organométallique (pris à eux seuls ou en mélange entre eux) d'un élément des  
 groupes 4 à 10 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol.63, N° 5, 26 du  
 4 février 1985].

10 L'entité cationique du borate est sélectionnée parmi les sels organométalliques de  
 formule (II) :



formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse,  
 chrome, cobalt,
- 15 •  $L^1$  représente 1 ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi  
 parmi les ligands  $\eta^3$ -alkyl,  $\eta^5$ -cyclopentadiényl et  $\eta^7$ -cycloheptatriényl et  
 les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène  
 éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés,  
 chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M  
 20 par 3 à 8 électrons  $\pi$  ;
- $L^2$  représente un ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi  
 parmi les ligands  $\eta^7$ -cycloheptatriényl et les composés  $\eta^6$ -aromatiques  
 choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les  
 composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de  
 25 contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons  $\pi$  ;
- $L^3$  représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par  
 des électrons  $\sigma$ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et  $NO_2^+$  ; la charge électronique  
 totale q du complexe à laquelle contribuent  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  et la charge ionique  
 du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

30

L'entité anionique borate a pour formule  $[BX_aR_b]^-$  (III) dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4  
 avec  $a + b = 4$ ,
- les symboles X représentent :



\* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec  $a = 0$  à  $3$ ,

\* une fonction OH avec  $a = 0$  à  $2$ ,

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

- 5           > un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
- 10           > un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
- 15           > un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , quelle que soit l'entité cationique.

20           Dans le cadre de la présente invention, les photoamorceurs utilisés sont sélectionnés avec une absorption résiduelle de la lumière U.V. comprise entre 200 et 500 nm, de préférence 400 à 500 nm pour les préparations de prothèses dentaires. Pour la restauration dentaire, on préférera un photoamorceur ayant une absorption résiduelle de la lumière U.V. au-delà de 400 nm.

25           Sans que cela ne soit limitatif, on donne ci-après plus de précisions quant aux sous classes de borate de sels organométalliques plus particulièrement préférés dans le cadre des utilisations conformes à l'invention.

30           Selon une première variante préférée de l'invention, les espèces de l'entité anionique borate qui conviennent tout particulièrement sont les suivantes :

- |   |  |
|---|--|
| 1' : $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$             | 5' : $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ |
| 2' : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$          | 6' : $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4]^-$      |
| 3' : $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]^-$  | 7' : $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$                 |
| 4' : $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{OCF}_3)_4]^-$ |  |

35

Selon une seconde variante préférée, les sels organométalliques (4) utilisables sont décrits dans les documents US-A-4 973 722, US-A-4 992 572, EP-A-203 829, EP-A-323 584 et EP-A-354 181. Les sels organométalliques plus volontiers retenus selon l'invention sont notamment :

- 5       . le ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - toluène)  $\text{Fe}^+$ ,  
       . le ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - méthyl-1-naphtalène)  $\text{Fe}^+$ ,  
       . le ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - cumène)  $\text{Fe}^+$ ,  
       . le bis ( $\eta^6$  - mesitylène)  $\text{Fe}^+$ , le bis ( $\eta^6$  - benzène)  $\text{Cr}^+$ .

- 10       En accord avec ces deux variantes préférées, on peut citer, à titre d'exemples de photoamorceurs du type borates d'onium, les produits suivants :

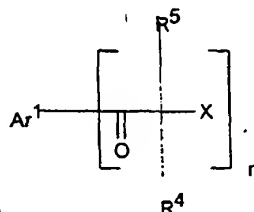
- . ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - toluène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$   
       . ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - méthyl-1-naphtalène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$   
       . ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - cumène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

15

      Comme autre référence littéraire pour définir les borates de sels organométalliques (4), on peut citer l'ensemble du contenu des demandes de brevet EP 0 562 897 et 0 562 922. Ce contenu est intégralement incorporé par référence dans le présent exposé.

- 20       Outre les trois principaux composants de la composition dentaire, celle ci peut comprendre au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

- 25       Ce photosensibilisateur peut être de nature très variée. Celui-ci peut répondre notamment à l'une des formule (IV) à (XXII) suivantes :



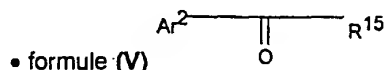
• formule (IV)

dans laquelle :

- lorsque  $n = 1$ ,  $\text{Ar}^1$  représente un radical aryle contenant de 6 à 18 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiényl, pyridyl ou furyl ou un

- radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, -CF<sub>3</sub>, -OR<sup>6</sup>, -OPhényle, -SR<sup>6</sup>, -SPhényle, -SO<sub>2</sub>Phényle, -COOR<sup>6</sup>, -O-(CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), -O(CH<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>m</sub>-H, -O(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>m</sub>-H, m étant compris entre 1 et 100,
- 5 - lorsque n = 2, Ar<sub>1</sub> représente un radical arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou un radical phénylène-T-phénylène, où T représente -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- ou -CH<sub>2</sub>-,
- X représente un groupe -OR<sup>7</sup> ou -OSiR<sup>8</sup>(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub> ou forme, avec R<sup>4</sup>, un groupe -O-CH(R<sup>10</sup>)-,
- 10 - R<sub>4</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> non substitué ou porteur d'un groupe -OH, -OR<sup>6</sup>, acyloxy en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, -COOR<sup>6</sup>, -CF<sub>3</sub>, ou -CN, un radical alcényle en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>, un radical aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>, un radical phénylalkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>,
- R<sup>5</sup> a l'une des significations données pour R<sup>4</sup> ou représente un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R<sup>11</sup>, ou encore forme avec R<sup>4</sup>, un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>,
- 15 - R<sup>6</sup> représente un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 12 atomes de carbone,
- R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> porteur d'un groupe -OH, -OR<sup>6</sup> ou -CN, un radical alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- 20 - R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical phényle,
- 25 - R<sup>10</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical phényle,
- R<sup>11</sup> représente un radical -CONH<sub>2</sub>, -CONHR<sup>6</sup>, -CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -P(O)(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub> ou pyridyle-2 ;

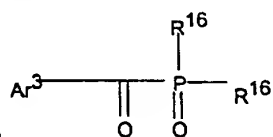
30



dans laquelle :

-  $\text{Ar}^2$  a la même signification que  $\text{Ar}^1$  de la formule (IV) dans le cas où  $n = 1$ ,

-  $\text{R}^{15}$  représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical  $\text{Ar}^2$ , un radical  $-(\text{C}=\text{O})-\text{Ar}^2$ , un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ , un radical cycloalkyle en  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ , et un radical cycloalkyle formant un cycle en  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  avec le carbone de la cétone ou un carbone du radical  $\text{Ar}^2$ , ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OR}^6$ ,  $-\text{SR}^6$ ,  $-\text{COOR}^6$ , les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  porteurs éventuellement d'un groupe  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^6$  et/ou  $-\text{CN}$ , et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  ;

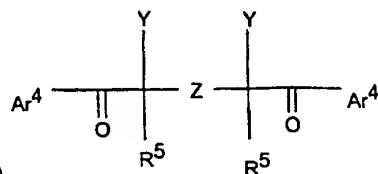


• formule (VI)

dans laquelle :

-  $\text{Ar}^3$  a la même signification que  $\text{Ar}^1$  de la formule (IV) dans le cas où  $n = 1$ ,

-  $\text{R}^{16}$ , identique ou différent, représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical  $\text{Ar}^3$ , un radical  $-(\text{C}=\text{O})-\text{Ar}^3$ , un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ , un radical cycloalkyle en  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ , ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OR}^6$ ,  $-\text{SR}^6$ ,  $-\text{COOR}^6$ , les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  porteurs éventuellement d'un groupe  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^6$  et/ou  $-\text{CN}$ , et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  ;



• formule (VII)

dans laquelle :

-  $\text{R}^5$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que dans la formule (III),

-  $\text{Y}$ , identiques ou différents, représentent  $\text{X}$  et/ou  $\text{R}^4$ ,

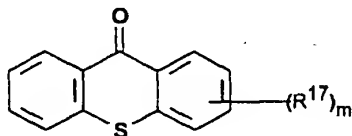
- Z représente :

- une liaison directe,
- un radical divalent alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou un radical phénylène, diphénylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme, avec les deux substituants R<sup>5</sup> et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants,
- un groupe divalent -O-R<sup>12</sup>-O-, -O-SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-O-SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-O-, ou -O-SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-O-,

- R<sup>12</sup> représente un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alcénylène en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> ou xylène.

et Ar<sup>4</sup> a la même signification que Ar<sup>1</sup> de la formule (IV) dans le cas où n = 1.

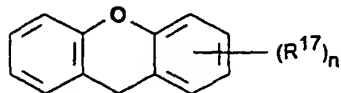
• famille des thioxanthonnes de formule (VIII) :



- m = 0 à 8,

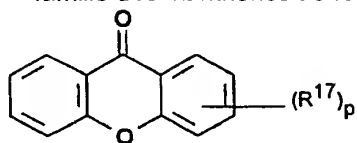
- R<sup>17</sup>, identique(s) ou différent(s) substituants sur le(s) noyau(x) aromatique(s), représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un radical cycloalkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un radical Ar<sup>1</sup>, un atome d'halogène, un groupement -OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -COOR<sup>6</sup>, -CHO, Ophényle, -CF<sub>3</sub>, -SR<sup>6</sup>, -Sphényle, -SO<sub>2</sub> phényle, Oalcényle, ou -SiR<sup>6</sup><sub>3</sub>.

• famille des xanthènes de formule (IX) :



n = 0 à 8

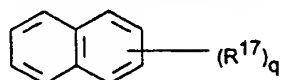
- famille des xanthones de formule (X):



p = 0 à 8

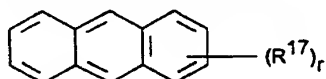
5

- famille du naphtalène de formule (XI):



q = 0 à 8

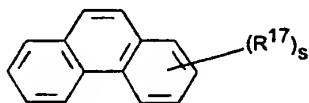
- famille de l'anthracène de formule (XII) :



r = 0 à 10

10

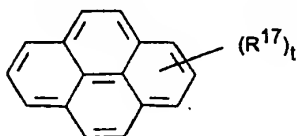
- famille du phénanthrène de formule (XIII) :



s = 0 à 10

15

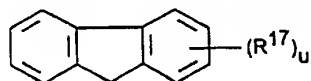
- famille du pyrène de formule (XIV) :



t = 0 à 10

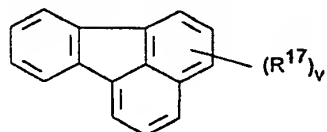
20

- famille du fluorène de formule (XV) :



u = 0 à 9

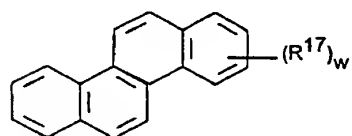
- famille du fluoranthène de formule (XVI) :



$v = 0 \text{ à } 10$

5

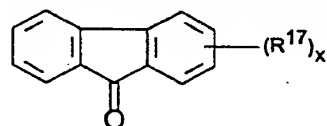
- famille du chrysène de formule (XVII) :



$w = 0 \text{ à } 12$

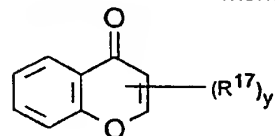
10

- famille de la fluorène de formule (XVIII) :



avec  $x = 0 \text{ à } 8$ , par exemple 2,7 dinitro9-fluorénone,

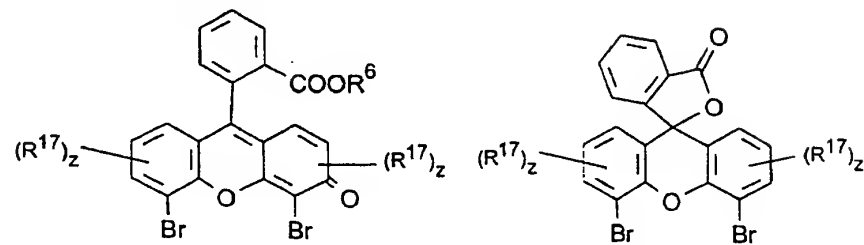
- famille de la chromone de formule (XIX) :



15

avec  $y = 0 \text{ à } 6$

- famille de l'éosine de formule (XX) :

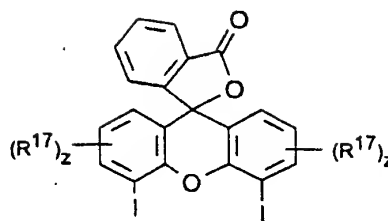
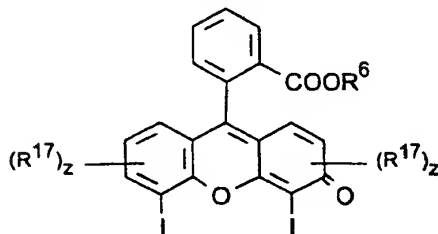


avec  $z = 0 \text{ à } 5$

avec  $z = 0 \text{ à } 6$

20

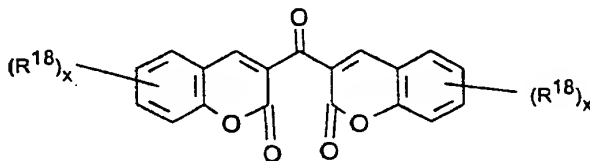
- famille de l'érythrosine de formule (XXI) :



5

avec  $z = 0$  à 5avec  $z = 0$  à 6

- famille des biskoumarins de formule (XXII) :



10

-  $R^{18}$ , identique ou différent, a la même signification que  $R^{17}$  ou représente un groupement  $-NR^6_2$ , par exemple le 3,3'-carbonylbis(7-diéthylaminocoumarin) et le 3,3'-carbonylbis(7-méthoxycoumarin).

15

D'autres sensibilisateurs sont utilisables. Notamment, on peut utiliser les photosensibilisateurs décrits dans les documents US 4,939,069; US 4,278,751; US 4,147,552.

20

Dans le cadre de la présente invention, comme pour les photoamorceurs, les photosensibilisateurs ont une absorption résiduelle de la lumière U.V. comprise entre 200 et 500 nm, de préférence 400 à 500 nm pour les préparations de prothèses dentaires. Pour la restauration dentaire, on préférera un photosensibilisateur ayant une absorption résiduelle de la lumière U.V. au-delà de 400 nm.

25

Selon une variante préférée, les photosensibilisateurs seront choisis parmi ceux des familles (IV), (VII) et (VIII). A titre d'exemples, on citera les photosensibilisateurs suivants:

4,4'-diméthoxybenzoïne ;

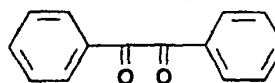
phénanthrènequinone ;

2-éthylantraquinone ;

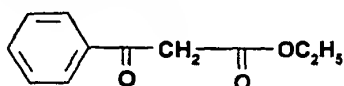
2-méthylantraquinone ;



1,8-dihydroxyanthraquinone ; dibenzoylperoxyde ;  
 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; benzoïne ;  
 2-hydroxy-2méthylpropiophénone ; benzaldéhyde ;  
 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;



5 benzoylacétone;



2-isopropylthioxanthone

1-chloro-4-propoxythioxanthone

4-isopropylthioxanthone

2-4 diéthyl thioxanthone

et leur mélange.

10

Différents types de charges sont utilisables pour préparer les compositions selon l'invention. Les charges sont choisies en fonction de l'utilisation finale de la composition dentaire : celles-ci affectent d'importantes propriétés telles que l'apparence, la pénétration du rayonnement U.V. , ainsi que les propriétés mécaniques et physiques du matériau obtenu après réticulation et/ou polymérisation de la composition dentaire.

15

Comme charge de renforcement, on peut utiliser des charges de silice de pyrogénéation traitée ou non, des charges de silice amorphe, du quartz, des verres ou des charges non vitreuses à base d'oxydes de zirconium, de baryum, de calcium, de fluor, d'aluminium, de titane, de zinc, des borosilicates, des aluminosilicates, du talc, des sphérosil, du trifluorure d'ytterbium, des charges à base de polymères sous forme de poudre broyée tels que des polyméthacrylates de méthyle inertes ou fonctionnalisés, des polyépoxydes ou des polycarbonates.

20

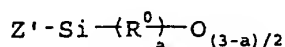
25 A titre d'exemple, on citera :

- des charges inertes à base de polyméthacrylate de méthyle LUXASELF de la société UGL utilisables dans le domaine dentaire et pigmentées en rose,
- des charges de silice de combustion traitée hexaméthylidisilazane de surface spécifique 200 m<sup>2</sup>/g,
- des charges de silice de combustion non traitée (produit Aerosil AE200 commercialisée par DEGUSSA ).

30

Selon une variante avantageuse de l'invention, les charges et en particulier les charges de silice, sont traitées avant utilisation à 120 °C avec une quantité inférieure à 10% p/p de silicone comprenant au moins un motif de formule (XXIII) :

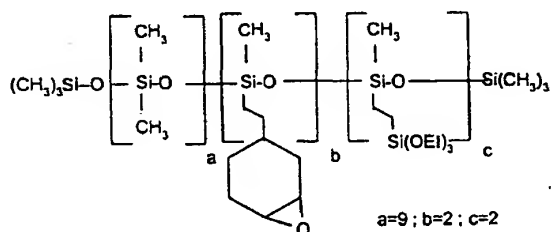
5



- tel que  $Z'$  a la même définition que  $Z$
- $a = 0, 1, 2$  ou  $3$
- avec au moins un atome de silicium.

10

On peut citer à titre d'exemple, le polymère décrit ci-dessous avec Z= époxyde et Z= trialkoxysilyle :



15 Dans ce cas de traitement de ou des charges siliciées en particulier la silice avec ce type de polymère, le matériau obtenu après réticulation présente une tenue mécanique, un module d'élasticité, et une résistance à la compression nettement améliorés.

20 Outre les charges de renforcement, des pigments peuvent être utilisés pour teinter la composition dentaire selon l'utilisation envisagée et les groupes ethniques.

Par exemple, on utilise des pigments rouges en présence de microfibres pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de prothèses dentaires afin de simuler les vaisseaux sanguins.

On emploie aussi des pigments à base d'oxydes métalliques (oxydes de fer et/ou titane et/ou aluminium et/ou zirconium, etc.) pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de matériau de restauration, afin d'obtenir un matériau réticulé de couleur ivoire.

D'autres additifs peuvent être incorporés au sein des compositions dentaires selon l'invention. Par exemple, des biocides, des stabilisants, des agents de flaveur, des plastifiants et des promoteurs d'adhérence.

Parmi les additifs envisageables, on utilisera avantageusement des co-réactifs  
5 réticulables et/ou polymérisables de type organique. Ces co-réactifs sont liquides à température ambiante ou thermofusibles à température inférieure à 100 °C, et chaque co-réactif comprend au moins deux fonctions réactives tels que oxétane-alcoxy, oxétane-hydroxy, oxétane-alcoxysilyle, carboxy-oxétane, oxétane-oxétane, alcénylether-hydroxy, alcénylether-alcoxysilyle, époxy-alcoxy, époxy-alcoxysilyles, dioxolane-dioxolane- alcool,  
10 etc.

Les compositions dentaires selon l'invention peuvent être utilisées pour de nombreuses applications dentaires, et en particulier dans le domaine des prothèses dentaires, dans le domaine de la restauration dentaire et dans le domaine des dents  
15 provisoires.

La composition dentaire selon l'invention se présente de préférence sous la forme d'un seul produit contenant les différents composants ("monocomposant") ce qui facilite sa mise en œuvre, notamment dans le domaine des prothèses dentaires.  
20 Eventuellement, la stabilité de ce produit "monocomposant" peut être assurée par des dérivés organiques à fonctions amines selon l'enseignement du document WO 98/07798.

Sous la forme "monocomposant", le produit peut être par exemple déposé à l'aide d'une seringue directement sur le modèle en plâtre ou dans une clé. Puis, il est polymérisé (polymérisation par couches successives possibles) à l'aide d'une lampe U.V.  
25 (spectre lumière visible 200 - 500 nm). En général, la réalisation d'une prothèse dentaire esthétique et durable s'effectue en 10 à 15 mn.

Il est à noter que les produits obtenus à partir de la composition dentaire selon l'invention sont non poreux. Ainsi, après un éventuel polissage à l'aide d'une brosse  
30 feutre par exemple, la surface des prothèses dentaires obtenues est lisse et brillante et donc ne nécessite pas d'utilisation de vernis.

Les applications dans le domaine des prothèses dentaires sont essentiellement celles de la prothèse adjointe, que l'on peut diviser en deux types :  
35 - prothèse totale en cas de patient complètement édenté,

- prothèse partielle due à l'absence de plusieurs dents se traduisant par soit une prothèse provisoire, soit un appareil squeletté.

5 Dans le domaine de la restauration dentaire, la composition dentaire selon l'invention peut être utilisée en tant que matériau d'obturation des dents antérieures et postérieures en différentes teintes (par exemple, teintes "VITA"), rapide et facile à mettre en œuvre.

La composition dentaire étant non toxique et polymérisable en couches épaisses, il n'est pas indispensable de polymériser le matériau en couches successives. En général,  
10 une seule injection de la composition dentaire est suffisante.

Les préparations pour prothèses dentaires et pour matériaux de restauration sont effectuées selon les techniques usuelles du métier.

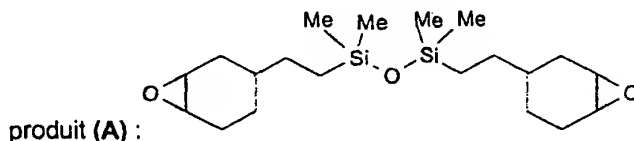
15 Dans le cas d'application de la composition dentaire à une dent, soit la dent peut être pré-traitée avec un primaire d'accrochage ou soit la composition dentaire peut être préparée en mélange avec un primaire d'accrochage avant son utilisation. Toutefois, il n'est pas indispensable d'utiliser un primaire d'accrochage pour utiliser la composition dentaire selon l'invention.

20

Les exemples et tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir certains de ces avantages et d'illustrer quelques unes de ses variantes de réalisation.

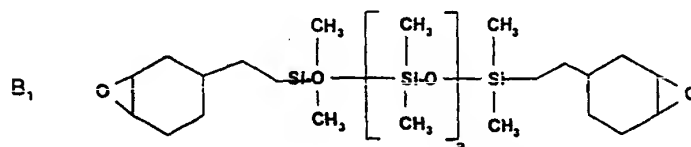
25 **Exemples et Tests.**

Les produits utilisés dans les compositions des exemples sont les suivants :

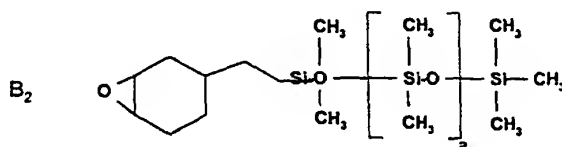


30

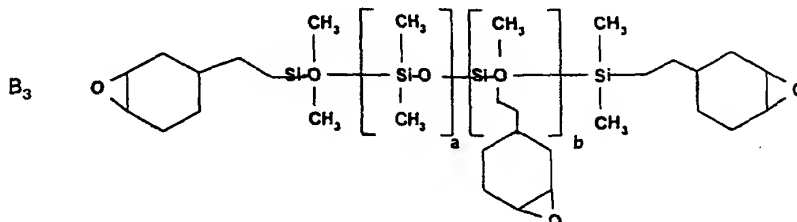
produit (B) : ce produit est un mélange des siloxanes, dont la viscosité est de 23,5 mPa.s et dont les proportions en poids et formules B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub> sont données ci-dessous :



5 avec 89% de B<sub>1</sub> où a = 0 ; 9% de B<sub>1</sub> où a = 1 ; 0,2% de B<sub>1</sub> où a = 2;



avec 0,3% de B<sub>2</sub> où a = 0,



10 et avec 1,5% de B<sub>3</sub> où a = 0 et b = 1.

produit (P1): - (η<sup>5</sup> - cyclopentadiényle) (η<sup>6</sup> - toluène) Fe<sup>+</sup>, [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

15 **Exemple 1 - Composition pour prothèse dentaire.**

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale :

- 100 parties de siloxane (A) stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765 ;
- 1 partie du photoamorceur (P1) à 75% dans l'acétate d'éthyle ;

- 150 parties d'une charge inerte à base de polyméthacrylate de méthyle pigmentée en rose (produit LUXASELF de UGL dentaire).

La composition obtenue est stable en l'absence de lumière pendant plusieurs mois à température ambiante. Cette composition peut être travaillée à la main et pendant  
5 plusieurs heures à la lumière du jour.

On réalise une éprouvette de  $2,8 \pm 0,3$  mm d'épaisseur dans une capsule en verre de longueur 64 mm (modèle), de largeur 10 mm (modèle) et ouverte au sommet en versant la composition préparée ("*monocomposant*") dans la capsule.

On sèche la composition en passant la capsule pendant 1 à 2 secondes (3 m/min)  
10 sous une lampe U.V. de puissance 200 W/cm correspondant à l'excitation d'un mélange de mercure et de gallium et émettant dans le domaine de l'UV visible au-delà de 400 nm.

On démoule le produit obtenu en cassant le verre.

On détermine la dureté SHORE D des deux compositions polymérisées sur chaque côté de la pièce réalisée immédiatement après la réticulation.

15

Exemple 1	Mesure immédiate	Mesure après 10 heures
Face irradiée:	50	80
Face dessous	40	80

La dureté Shore D continue d'évoluer sensiblement pendant quelques heures.

Le retrait volumique est très faible et on obtient une excellente stabilité dimensionnelle.

20 La perte de masse est inférieure à 1% .

Le produit peut-être utilisé avec ou sans primaire d'accrochage en présence de dents artificielles ou de dents naturelles.

Plus généralement, les propriétés du matériau obtenu sont en accord avec la norme DIN/ISO 1567 .

25

#### **Exemple 2 - Composition dentaire.**

Cette composition est formulée avec :

- 95 parties de silicone (B),
- 30 - 0,5 partie de photoamorceur (P1) à 10% dans le siloxane (B),
- 5 parties de l'oxétane 3-éthyl-3(hydroxyméthyl)-oxétane,

- et 120 parties de silice de précipitation (quartz broyé).

L'opération de réticulation-polymérisation est effectuée à l'aide d'une lampe émettant un spot lumineux émis au travers d'un embout lumineux courbe de 8 mm de diamètre. La source est une lampe Optibulb 80 W (DEMETRON Optilux 500) pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 520 nm.

La composition dentaire est appliquée dans une dent. On réticule une épaisseur de 5 mm en moins de 30 secondes.

Les valeurs de rigidité trouvées sont supérieures à 60 Mpa selon la norme ISO 1567.

10

**Exemple 3 - composition pour prothèse dentaire ou matériau de restauration dentaire.**

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale ;

- 100 parties de silicone (B),
- 0,5 partie de photoamorceur (P1) à 10% en solution dans ce silicone (B),
- et 120 parties de silice de précipitation (quartz broyé).

On obtient un mélange opaque de couleur grisée ne s'écoulant et manipulable.

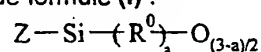
L'opération de réticulation est effectuée de façon identique à celle de l'exemple 2. Une composition de 5 mm d'épaisseur est réticulée en moins de 30 secondes. La couleur du matériau après réticulation se rapproche de la couleur ivoire.

La composition, dans ce cas, convient notamment pour les prothèses dentaire, en particulier la rigidité est supérieure à 60 Mpa selon la norme ISO 1567.

**REVENDICATIONS****1. Composition dentaire comprenant :**

5 (1) au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- au moins un motif de formule (I) :



10 dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
- R<sup>0</sup> , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate,
- et au moins deux atomes de silicium ;

(2) au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition ;

20 (3) et une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate de complexe organométallique, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm ; le photoamorceur étant choisi parmi ceux de formule :

Δ dont l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi les sels organométalliques de formule (II) (L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>L<sup>3</sup>M)<sup>+q</sup> dans laquelle :

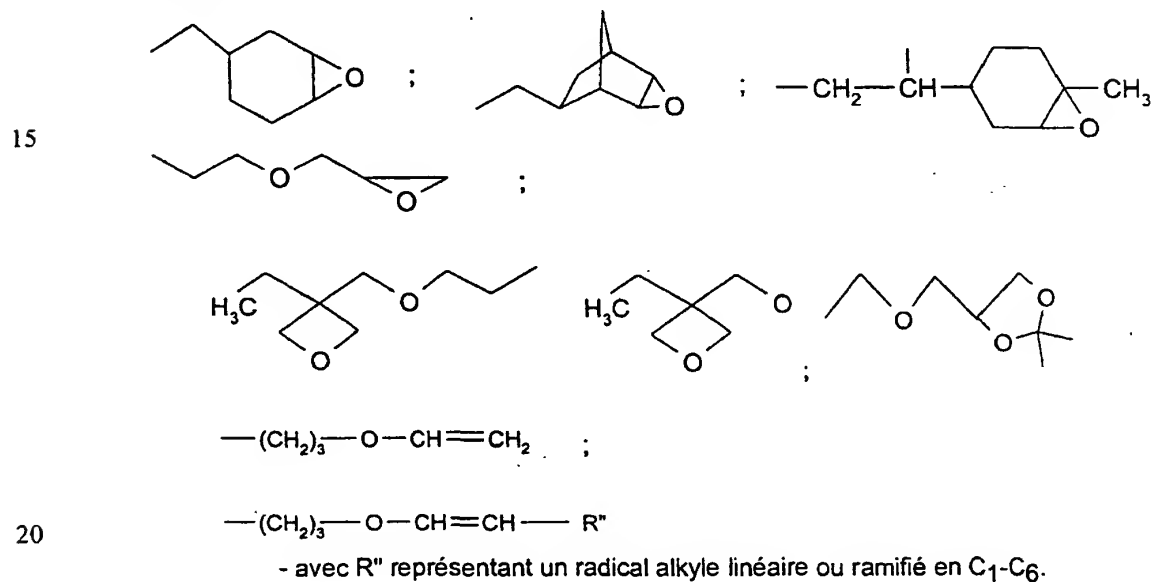
- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- L<sup>1</sup> représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π, ligand choisi parmi les ligands η<sup>3</sup>-alkyl, η<sup>5</sup>- cyclopentadiényl et η<sup>7</sup>- cycloheptatriényl et les composés η<sup>6</sup> - aromatiques choisis parmi les ligands η<sup>6</sup>-benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ;



- 5
- $L^2$  représente un ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^7$ -cycloheptatriènyl et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ - benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons  $\pi$  ;
  - $L^3$  représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons  $\sigma$ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et  $\text{NO}_2^+$  ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;
- 10  $\Delta$  et dont l'entité anionique borate a pour formule  $[\text{BX}_a \text{R}_b]^-$  (III) dans laquelle :
- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec  $a + b = 4$ ,
  - les symboles X représentent :
    - 15 \* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec  $a = 0$  à 3,
    - \* une fonction OH avec  $a = 0$  à 2,
  - les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
    - 20 > un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
    - 25 > un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène dont le fluor en particulier,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10,
    - 30 > un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, quelle que soit l'entité cationique.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le photoamorceur est choisi parmi le groupe constitué par :
- 35 - ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - toluène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,

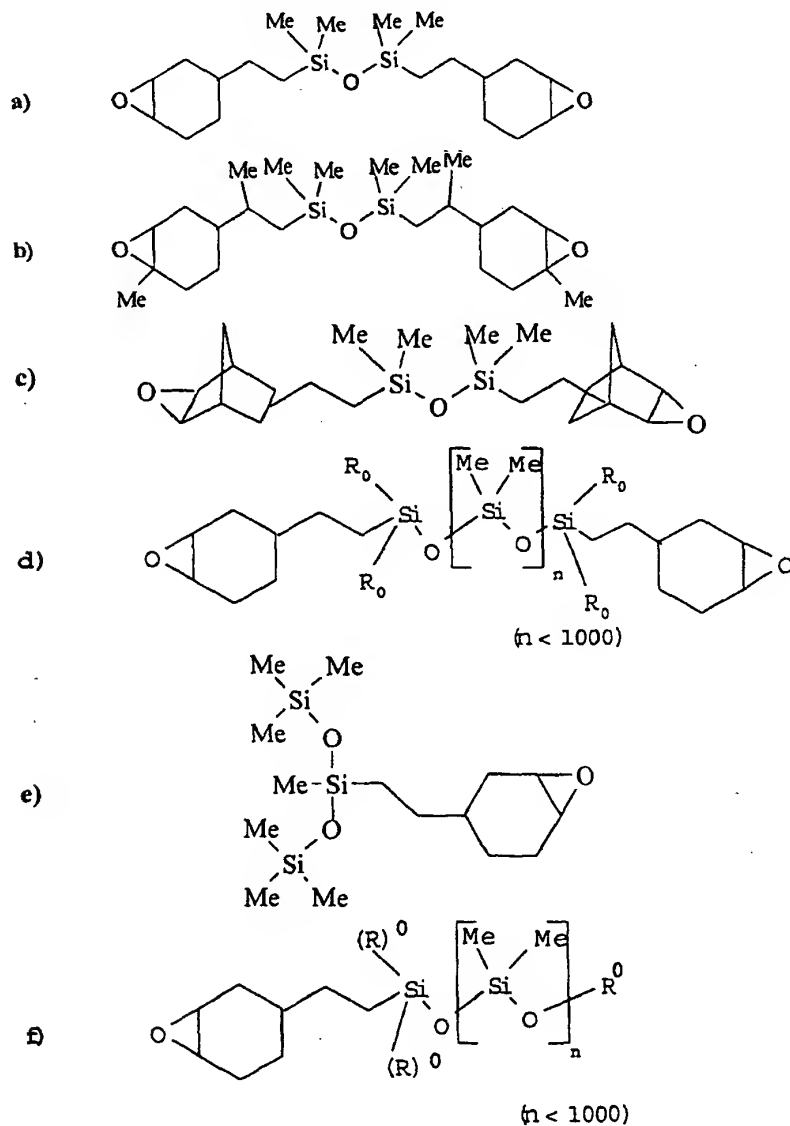
- ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - méthyl-1-naphtalène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,
- ( $\eta^5$  - cyclopentadiényle) ( $\eta^6$  - cumène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , et leur mélange.

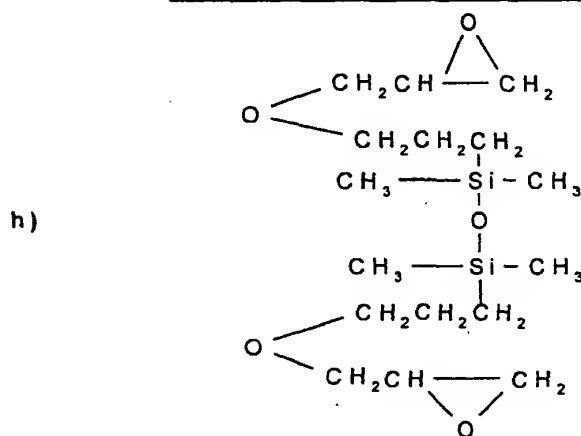
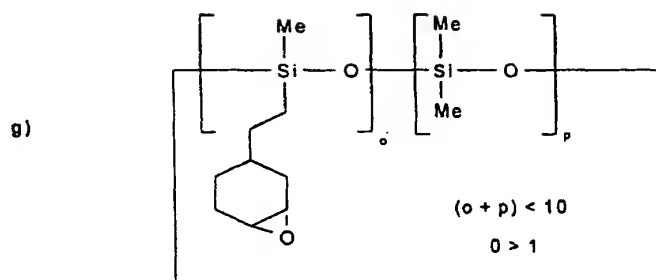
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que Z est un substituant organique Z1 comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy.
4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que l'oligomère ou polymère polymère (1) comporte en outre d'autres fonctions réactives Z telles que les fonctions réactives Z2 alcénylether, oxétane et/ou carbonate.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les fonctions réactives de Z sont choisies parmi les radicaux suivants :



6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition dentaire comprend au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

7. Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'oligomère et/ou polymère silicone est constituée par au moins un polysiloxane de formule moyenne suivante :





8. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la réalisation de prothèses dentaires.
9. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la restauration dentaire.
10. Prothèse dentaire susceptible d'être obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
11. Matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. / National Application No.

PCT/FR 99/02344

A. CLASSIFICATION F. SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K6/093

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 16183 A (THERA GES FUER PATENTE) 1 October 1992 (1992-10-01) page 6, line 1 - line 15 page 6, line 23 - line 28 page 11, line 1 - page 12, line 20 page 13, line 1 - line 21	1, 5, 7
X	EP 0 867 443 A (IVOCLAR AG) 30 September 1998 (1998-09-30) page 2, line 1 - line 6 page 3, line 41 - page 4, line 44 page 16, line 36 - page 18, line 13	1, 5, 9, 11
A	EP 0 562 897 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 29 September 1993 (1993-09-29) cited in the application page 2, line 20 - page 4, line 17 claims	1-7
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 1999

Date of mailing of the international search report

30/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No  
PCT/FR 99/02344

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 086 914 A (G C SHIKA KOGYA KK) 19 May 1982 (1982-05-19)	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In. ational Application No

PCT/FR 99/02344

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9216183 A	01-10-1992	DE 9103321 U AT 126693 T DE 59203367 D EP 0531483 A ES 2079187 T US 5401528 A	27-08-1992 15-09-1995 28-09-1995 17-03-1993 01-01-1996 28-03-1995
EP 0867443 A	30-09-1998	DE 19714324 A CA 2232960 A JP 10330485 A	29-10-1998 25-09-1998 15-12-1998
EP 0562897 A	29-09-1993	FR 2688783 A AU 3517093 A CA 2092135 A DE 69325537 D DE 69325537 T ES 2133368 T FI 931253 A JP 2557782 B JP 6184170 A US 5468902 A US 5550265 A US 5668192 A	24-09-1993 30-09-1993 24-09-1993 12-08-1999 18-11-1999 16-09-1999 24-09-1993 27-11-1996 05-07-1994 21-11-1995 27-08-1996 16-09-1997
GB 2086914 A	19-05-1982	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Da. de internationale No  
PCT/FR 99/02344

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K6/093

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 92 16183 A (THERA GES FUER PATENTE) 1 octobre 1992 (1992-10-01) page 6, ligne 1 - ligne 15 page 6, ligne 23 - ligne 28 page 11, ligne 1 -page 12, ligne 20 page 13, ligne 1 - ligne 21	1,5,7
X	EP 0 867 443 A (IVOCLAR AG) 30 septembre 1998 (1998-09-30) page 2, ligne 1 - ligne 6 page 3, ligne 41 -page 4, ligne 44 page 16, ligne 36 -page 18, ligne 13	1,5,9,11
A	EP 0 562 897 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 septembre 1993 (1993-09-29) cité dans la demande page 2, ligne 20 -page 4, ligne 17 revendications	1-7

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 novembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/11/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Cousins-Van Steen, G



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. *nde internationale No*  
PCT/FR 99/02344

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 086 914 A (G C SHIKA KOGYA KK) 19 mai 1982 (1982-05-19)	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De .de internationale No

PCT/FR 99/02344

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9216183 A	01-10-1992	DE 9103321 U	27-08-1992
		AT 126693 T	15-09-1995
		DE 59203367 D	28-09-1995
		EP 0531483 A	17-03-1993
		ES 2079187 T	01-01-1996
		US 5401528 A	28-03-1995
EP 0867443 A	30-09-1998	DE 19714324 A	29-10-1998
		CA 2232960 A	25-09-1998
		JP 10330485 A	15-12-1998
EP 0562897 A	29-09-1993	FR 2688783 A	24-09-1993
		AU 3517093 A	30-09-1993
		CA 2092135 A	24-09-1993
		DE 69325537 D	12-08-1999
		DE 69325537 T	18-11-1999
		ES 2133368 T	16-09-1999
		FI 931253 A	24-09-1993
		JP 2557782 B	27-11-1996
		JP 6184170 A	05-07-1994
		US 5468902 A	21-11-1995
		US 5550265 A	27-08-1996
		US 5668192 A	16-09-1997
GB 2086914 A	19-05-1982	AUCUN	